

(3,000円)

特許願 (85)

昭和 50 年 5 月 20 日

特許長官殿

1 発明の名称

電化ガリウムの成長方法

2 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏名 関根 勝

(ほか1名)

3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
(582) 松下電器産業株式会社
代表者 松下正治

4 代理人

T 571
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男
(ほか1名)

(連絡先 電話03-453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 委任状
- (4) 願書副本



1 通
1 通
1 通
1 通

要 摘 要

1. 発明の名称

電化ガリウム結晶の成長方法

2. 特許請求の範囲

アンモニア雰囲気中で銀触媒を含む雰囲の冷却または同温度に銀触媒を付けて銀触媒から電化ガリウム結晶を成長させるに關し、インジウムを銀触媒として用いることを特徴とする電化ガリウム結晶の成長方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電化ガリウム(GaN)結晶の成長方法に関するものである。

バンドギャップが広く、青色発光電子用材料として有望視されているⅢ-V族化合物半導体GaNの単結晶作製には、従来Ga+HCl+NH₃系銀触媒不活性法による方法が主に採られていた。しかし、発光電子用材料として用いられている他のⅢ-V族化合物半導体と同様に、不純物濃度を制御し、少しある程度の品質を得るためにには銀触媒濃度が最も有利である。ところが、他のGaとV

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-149270

⑬公開日 昭50(1975)11.29

⑭特願昭 49-57188

⑮出願日 昭49(1974)5.20

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 2126 4A

6603 57
6962 57
6962 57

⑯日本分類

99(5)B15
99(5)A02
99(5)A2
13(7)D522

⑮Int.CI:

B01J 17/20
H01L 21/208

族元素の化合物半導体の單結晶成長で用いられているようだ。Gaを銀触媒とする方法は、GaNの結晶成長の場合は次のような難点があるて実用化されていない。

① Gaに対するGaNの溶解度は、通常の液相成長の温度(1200℃以下)ではさわめて低く、銀触媒膜の内部による方法ではGaNはほとんど成長しない。また、銀触媒銀度勾配を付けて銀触媒膜の端により低銀度で結晶成長をせる方法では、利用でき得る大きな結晶を得るためにさわめて長時間を要する。

② しかるに、Gaに対するGaNの溶解度を上げるために、銀度をさらに上げると、GaNは分解する。この分解を抑制するためにはNH₃雰囲気が必要である。

③ しかし、高銀高銀度NH₃雰囲気中では、銀触媒のGaがNH₃と反応し多結晶GaNが急速に成長し銀度が高らず大きさGaN単結晶は成長しない。したがって、本発明の目的は、これらの難点を解消し、銀触媒よりGaNの単結晶が成長できる方法

を提供することにある。

発明者は、種々検討を重ねた結果、NH₃ 等の気中で In 对する GaN の溶解度が、同一温度にかけ In 对する GaN のそれよりきわめて大きいという事実を見い出し、NH₃ 等の気中で In を溶解することによる液相からの GaN 单結晶の成長方法を発明した。以下その方法を実施例により詳細に説明する。

実施例 1

上記石英反応管¹を用い、等温気ガスとしては NH₃ ガスを 0.24/l/min, Ar を 1.4/l/min を用す。石英反応管¹中のグラファイト耐熱板ホルダー²上にグラファイト耐熱ポート³を置き、同ポート³に In を約 6% と GaN 粉末または粒度を約 100 μm を入れる。外筒加熱器⁴により In 溶液⁵を 1200 °C に 1 時間保ったのも、上記ポート³を移動させ前記ホルダー²上に設置した基板⁶の上に上記 In 溶液⁵をかぶせる。その後上記の外筒加熱器⁴を調節し、温度を 1 °/分で冷却し、上記基板⁶の上に GaN 单結晶を成長させる。基板⁶としてはヤファイアまた

特開昭50-149270(2)

は気相成長法によりヤファイア上に成長した GaN を用いる。100 分間の成長で厚さ約 1.0 mm の透明成長層を得た。不純物を添加しない場合、外筒でキャリヤ濃度 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ の GaN 成長層が得られた。

実施例 2

大て量石英反応管¹を用い、NH₃ ガスを 0.24/l/min, Ar を 1.4/l/min を用す。底面 1.0 cm²で底を細くした大石英るつば⁶に約 6% の In と約 100 μm の GaN 粉末⁵を入れ上記石英反応管¹中につるす。外筒加熱器⁴により上記石英反応管¹中の温度分布が第 3 図のようになるように加熱し、しかものち、同るつば⁶を上部より 1 cm/min の速度で低下させてゆき底部より GaN の单結晶¹⁰を成長させる。該時間の成長で緻密がかった透明の結晶が得られた。

なお、上記実施例では In を溶解とする液相成長の例を説明したが、溶解としては In を約 80% 以上含む合金であればよい。例えば In-Al, In-Ga, In-Ge, In-Si, In-Sn をどでも同様の成長が可能である。

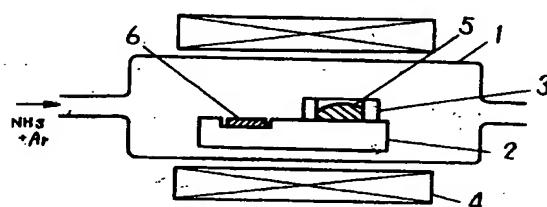
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の GaN 液相成長装置の一実施例の構成概略図、第 2 図は本発明の GaN 液相成長装置の他の実施例の構成概略図、第 3 図は同装置にかけた石英反応管の温度分布図である。

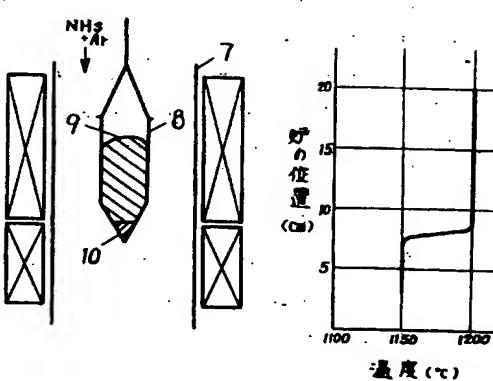
1 ……石英反応管、2 ……基板ホルダー、3 ……ポート、4 ……加熱器、5 ……In-GaN 溶液、6 ……基板、7 ……石英反応管、8 ……石英るつば、9 ……In-GaN 溶液、10 ……GaN 結晶。

代理人の氏名 分類士 中尾 敏男 指定 1 名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 イノウエモリ雄

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 (6152) 弁理士 粟野重孝



[Name of the Document] Specification

[1. Title of the Invention]

METHOD OF GROWING GALLIUM NITRIDE CRYSTAL

[2. Claim]

A method of growing a gallium nitride crystal, comprising the steps of:

cooling a solution containing a composition therein in an atmosphere of ammonia or establishing a thermal gradient in the solution; and

using indium as a solvent.

[3. Detailed Description of the Invention]

The present invention generally relates to a method of growing a gallium nitride (GaN) crystal.

A III - V based composition semiconductor GaN having a wide band gap holds promise as a material for blue light emitting device. In order to manufacture a GaN monocrystal, a method according to a Ga-HCl-NH₃ gas-phase disproportionation process is conventionally adopted. In the same manner as the other III - V based composition semiconductor used as a material for light emitting device, however, a liquid-phase crystal growth is most favorable to obtain a high quality crystal with less defect by controlling impurity concentration. However, as for a method used to grow liquid-phase crystal of Ga and V based composition semiconductor in which Ga is used as a solvent is not put into practical use in a case of growing GaN crystal since the method includes difficulties described below:

①

The solubility of GaN to Ga is extremely low in a temperature (lower than 1200 °C) for a normal liquid-phase crystal growth. Hence, GaN hardly grows in a method of cooling saturated solution. Further, in the method of establishing a thermal gradient in the solution so as to grow a crystal at a lower temperature part according to a

difference of the solubility, an extremely long time is necessary to obtain a crystal having a size sufficient for use.

② If the temperature is further raised to increase the solubility of GaN to Ga, GaN decomposes. In order to prevent GaN from decomposing, an atmosphere of NH₃ is necessary.

③ However, in the atmosphere of a high temperature and high density of NH₃, the solvent Ga reacts with NH₃ so that polycrystal GaN rapidly grows, whereas, large monocrystal GaN hardly grows since the solution is used up to grow the polycrystal GaN.

Accordingly, an object of the present invention is to provide a method eliminating the above described difficulties in which a GaN monocrystal is grown from liquid phase.

As a result of a variety of experiments, the inventor found a fact in that the solubility of GaN to In in the atmosphere of NH₃ is extremely greater than that of GaN to Ga at the same temperature. Thus, a method is provided of growing GaN monocrystal from liquid phase by using In as a solvent in the atmosphere of NH₃. The method is described in details through embodiments below.

Embodiment 1

As an atmosphere gas, NH₃ is flown at 0.2 l/min into a horizontal quartz reaction tube 1. Further, Ar is flown at 1 l/min into the horizontal quartz reaction tube 1. A graphite port 3 is provided on a graphite substrate holder 2 in the quartz reaction tube 1. Into the graphite port 3, substantially 5 g of In and 100 mg of powder or particles of GaN are thrown. After In solution is maintained at 1200 °C for one hour by an external heater 4, the port 3 is moved so as to cover a substrate 6 provided on the holder 2 with In

solution 5. And then, the above described external heater 4 is adjusted to cool the temperature at 1 °C/min so as to grow a GaN monocrystal on the substrate 6. As the substrate 6, sapphire or GaN grown on the sapphire according to CVD is used. As a result of 100-minute growth, a transparent growth layer having a thickness of approximately $10 \mu\text{m}$ is obtained. When impurity is not added, an N type GaN growth layer having a carrier thickness of $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ is obtained.

Embodiment 2

NH_3 is flown at 0.2 l/min into a vertical quartz reaction tube 7. Further, Ar is flown at 1 l/min into the vertical quartz reaction tube 7. Into a quartz crucible 8 having a diameter of 8 mm tapering towards a bottom thereof, substantially 5 g of In and 100 mg of GaN powder 9 are thrown, and then, the quartz crucible 8 is hung in the above described quartz reaction tube 7. The quartz reaction tube 7 is heated by an external heater 9 so that a temperature distribution in the quartz reaction tube 7 is as shown in FIG. 3. Then, the quartz crucible 8 is lowered at a speed of 1 mm/hour from the top of the quartz reaction tube 7 so as to grow GaN monocrystal 10 from the bottom of the quartz crucible 8. As a result of a few-hour growth, a greenish transparent crystal is obtained.

It should be noted that in the above described embodiment, an example of a liquid phase growth using In as a solvent is described, but the solvent is not limited to In. Alloy including 90 % or greater by weight of In may be used as the solvent. A similar growth can be seen by a solution such as In-Ga, In-Ge, In-Si, In-Sn, and the like.

[4. Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is a view schematically illustrating a configuration of a GaN liquid phase growth apparatus

according to an embodiment of the present invention;

FIG. 2 is a view schematically illustrating a configuration of a GaN liquid phase growth apparatus according to another embodiment of the present invention; and

FIG. 3 is a temperature distribution graph of a quartz reaction tube in the GaN liquid phase growth apparatus.

[Description of the Reference Numerals]

- 1: Quartz Reaction Tube
- 2: Substrate Holder
- 3: Port
- 4: Heater
- 5: In-GaN Solution
- 6: Substrate
- 7: Quartz Reaction Tube
- 8: Quartz Crucible
- 9: In-GaN Solution
- 10: GaN Crystal